

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-338761

(43)Date of publication of application : 07.12.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

H05B 33/12

(21)Application number : 2000-156817

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 26.05.2000

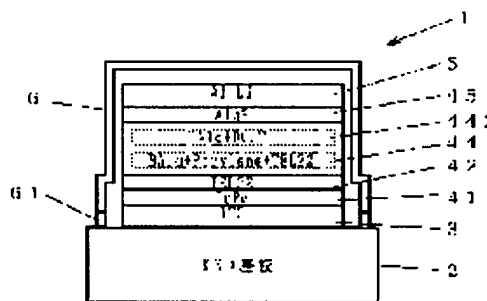
(72)Inventor : KOYAMA YUTAKA
KOHAMA KEIICHI

(54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element, where a positive hole is recombined with an electron even inside a luminescent layer, the thickness of a luminescent region in the luminescent layer and the position and the chromaticity of the luminescent region in the thickness direction can be controlled, and its luminescent color can be adjusted easily to a desired one.

SOLUTION: This organic EL element 1 is provided, by forming a positive electrode 3 formed of ITO, an organic EL thin film, having the luminescent layer and a negative electrode 5 formed of an Al-Li alloy on a surface of a glass transparent substrate 2 in that order by a vacuum deposition method, and thereafter sealing them with a sealing member 6. In this case, the luminescent layer is provided with two kinds of luminescent regions, such as a first luminescent region 441 of perylene of a hole transporting blue dopant and a hole transport material TEL22 in an electron transport luminescent material BA1q, and a second luminescent region 442 including a hole transport red dopant DCJT therein.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-338761
(P2001-338761A)

(43) 公開日 平成13年12月7日 (2001.12.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
33/12		33/12	C

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-156817(P2000-156817)

(22) 出願日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 小山 裕

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 小浜 恵一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路

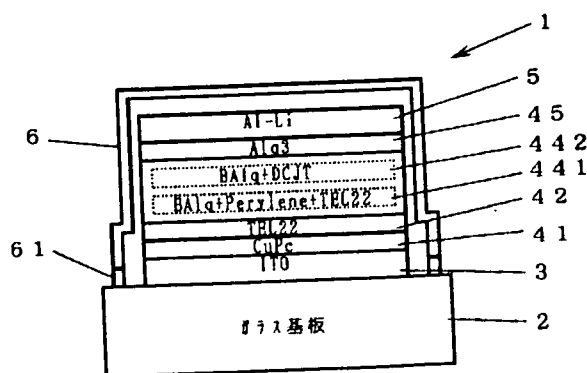
Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB06 AB11 CA01
CB01 DA01 DB03 DC05 EB00

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 ホールと電子との再結合が発光層の内部においてもなされ、発光層における発光領域の厚さ及び厚さ方向における発光領域の位置並びに色度を制御することができ、発光色を所望のものに容易に調整することができる有機EL素子を提供する。

【解決手段】 真空蒸着法により、ガラス製の透明基板2の表面に、ITOからなる陽極3、発光層を有する有機EL薄膜及びAl-Li合金からなる陰極5を、この順に成膜した後、封止部材6により封止して得られる有機EL素子1において、電子輸送性発光材料であるBAIqにホール輸送性の青色ドーパントであるペリレンとホール輸送材料であるTEL22とを含有させた第1発光領域441と、ホール輸送性の赤色ドーパントであるDCJTを含有させた第2発光領域442との2種の発光領域を備える発光層とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、該基板の表面に、陽極、有機EL薄膜及び陰極が、この順に積層され形成される有機EL積層体とを備え、上記有機EL薄膜は少なくとも発光層を有し、該発光層は、ホール輸送材料を含む電子輸送性発光材料、又は、電子輸送材料及びホールブロック材料の少なくとも一方を含むホール輸送性発光材料からなり、上記発光層におけるホールと電子との再結合領域が、該発光層の内部にまで拡大されていることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 上記発光層に含まれる上記ホール輸送材料、又は、電子輸送材料及びホールブロック材料の少なくとも一方の濃度により、上記発光層の厚さ方向における発光領域の厚さ及びその位置のうちの少なくとも該厚さが制御される請求項1記載の有機EL素子。

【請求項3】 上記発光層の厚さ方向に色度の異なる2種以上の発光領域が形成されており、該発光領域の少なくとも1種に上記ホール輸送材料、又は、電子輸送材料及びホールブロック材料の少なくとも一方が含有される請求項1記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光層の厚さ方向における発光領域を広くすることができ、また、発光領域の厚さ等を制御することができ、発光効率が高く、十分な輝度で発光させるために要する電圧を低くすることができる有機エレクトロルミネセンス（EL）素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子の発光層に用いられる発光材料は、ホール輸送性、電子輸送性のうちのいずれか一方に優れ、従来の素子構成ではホール又は電子が注入される界面近傍の狭い領域でのみ発光し、このことが素子の寿命の低下をもたらしている。また、このように一方の界面近傍のみでなく、発光層の内部も含む広い領域で発光させる際には、発光層の厚さ及びドーパントの含有量等を発光効率が最大となる最適値から外れた設定とし、ホールと電子との再結合の確率を低くして発光領域を制御しなければならず、これが発光効率の低下につながっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の問題点を解決するものであり、ホールと電子との再結合領域を発光層の内部にまで広げることができ、寿命の長い有機EL素子を提供することを目的とする。また、本発明は、発光層の厚さ方向における発光領域の厚さ及びその位置並びに色度を制御することができ、特に、発光色の異なる発光領域の色度を高い発光効率を維持したまま制御することができ、素子の発光色を所望のものに容易に調整することができる有機EL素子を提供

することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】第1発明の有機EL素子は、基板と、該基板の表面に、陽極、有機EL薄膜及び陰極が、この順に積層され形成される有機EL積層体とを備え、上記有機EL薄膜は少なくとも発光層を有し、該発光層は、ホール輸送材料を含む電子輸送性発光材料、又は、電子輸送材料及びホールブロック材料の少なくとも一方を含むホール輸送性発光材料からなり、上記発光層におけるホールと電子との再結合領域が、該発光層の内部にまで拡大されていることを特徴とする。

【0005】上記「有機EL薄膜」は、陽極の表面に、少なくともホール輸送層、発光層及び電子輸送層が順次積層され、形成される。発光層には、発光効率及び素子の安定性等を向上させるためドーパントを含有させることができ、このドーパントにより発光色を所望のものとすることもできる。また、陽極とホール輸送層との間にホール注入層を設けることができ、電子輸送層と陰極との間に電子注入層を設けることもできる。

【0006】上記「電子輸送性発光材料」としてはAlq3、BAIq等のアルミキノリウム錯体等が使用されることが多く、これにホール輸送材料を含有させることにより発光層を形成することができる。上記「ホール輸送材料」としては、トリフェニルアミンの2量体であるTPD、スターバーストアミン誘導体（m-MTDATA）、 α -NPB及び3個のトリフェニルアミンを連結した構造のHTM1、NSD等のトリアリルアミン誘導体及びDPAVB等のビスチルアミン誘導体等を用いることができる。

【0007】電子輸送性発光材料からなる発光層では、ホールと電子との再結合は、通常、発光層のホール輸送層との界面近傍においてなされる。そのため、電子の移動距離が長く、抵抗が大きくなって、発光効率が低下し、所定の輝度とするためには高い電圧を印加しなければならない等の問題がある。この発光層にホール輸送材料を含有させることにより、発光層のホール輸送性が向上し、ホールと電子との再結合の確率を発光層内においてより均一にすることができる。その結果、発光層の内部、及び電子輸送層との界面近傍においてもホールと電子とを再結合させることができ、発光領域を発光層の厚さ方向において広げることができる。また、ホール輸送層から発光層へのホール注入効率が向上し、より低い電圧で定電流駆動することができ、しかも十分な輝度で発光させることができる。

【0008】また、上記「ホール輸送性発光材料」としては、トリアリルアミン誘導体及びビスチルアミン誘導体等が使用されることが多く、これに電子輸送材料及びホールブロック材料の少なくとも一方を含有させることにより発光層を形成することができる。上記「電子輸送材料」としては、PBD、BND等のオキサジアゾ

ール系化合物、トリアゾール構造を有する化合物、ヒドロキシフラボンB₉錯体及び発光材料として多用されるアルミキノリウム錯体等を用いることができる。更に、上記「ホールブロック材料」としては、Al₂O₃等の金属酸化物を使用することができる。

【0009】ホール輸送性発光材料からなる発光層では、ホールと電子との再結合は、通常、発光層の電子輸送層との界面近傍においてなされ、発光効率が低下し、所定の輝度とするためには高い電圧を印加しなければならない等の問題がある。この発光層に電子輸送材料及びホールブロック材料の少なくとも一方を含有させることにより、発光層の内部、及びホール輸送層との界面近傍においてもホールと電子とを再結合させることができ、発光領域を発光層の厚さ方向において広げることができる。

【0010】電子輸送性発光材料とホール輸送材料との量比、又は、ホール輸送性発光材料と電子輸送材料及びホールブロック材料の少なくとも一方との量比は、体積比で99.9/0.1~50/50であることが好ましく、99.9/0.1~85/15であることがより好ましい。電子輸送性発光材料又はホール輸送性発光材料の体積比が99.9を越える場合は、発光領域を発光層の厚さ方向において十分に広げることができず、十分な発光効率を得るためには印加電圧を高くしなければならない等の問題がある。一方、電子輸送性発光材料又はホール輸送性発光材料の体積比が50未満であると、電子輸送層又はホール輸送層からの発光が混ざり始めるため好ましくない。尚、第1発明におけるホール輸送材料及び電子輸送材料には、発光層に少量含有される前記のドーパントは含まれないものとする。

【0011】本発明の有機EL素子では、第2発明のように、発光層に含まれるホール輸送材料、又は、電子輸送材料及びホールブロック材料の少なくとも一方の濃度により、発光層の厚さ方向における発光領域の厚さ及びその位置のうちの少なくとも厚さを制御することができる。

【0012】ホール輸送材料等の濃度は、発光層の厚さ方向においてほぼ一定とすることもでき、濃度に傾斜を持たせることもできる。濃度がほぼ一定である場合は、その濃度により、ホールと電子との再結合の確率を発光層の厚さ方向において変化させることができ、発光領域の厚さを制御することができる。この厚さは、発光層のホール輸送層又は電子輸送層との界面から50%以上、特に70%以上の厚さとすることができ、発光層全体を発光させることもできる。

【0013】また、濃度に傾斜を持たせた場合は、ホールと電子とが再結合される確率を発光層の厚さ方向の特定の部位において高くすることができる。それにより、発光領域の厚さのみでなく、その厚さ方向における位置を制御することもでき、発光層の厚さ方向のホール輸送

層及び電子輸送層との界面近傍を除く所定位置において、発光層の厚さの20~80%、特に40~60%の厚さの発光領域とすることができる。更に、第2発明では、発光領域の色度を制御することもでき、素子の発光色を所望のものに容易に調整することができる。

【0014】また、本発明の有機EL素子では、第3発明のように、発光層の厚さ方向に色度の異なる2種以上の発光領域が形成されており、これらの発光領域の少なくとも1種にホール輸送材料、又は、電子輸送材料及びホールブロック材料の少なくとも一方が含有される有機EL素子とすることができる。

【0015】色度の異なる2種以上の発光領域は、通常、発光材料に特定のドーパントを含有させることにより形成することができる。そして、ドーパントの濃度或いはこれらの発光領域にホール輸送材料等を含有させた場合は、その濃度により、それぞれの発光領域におけるホールと電子との再結合の比を制御することができる。濃度は、発光領域内でほぼ一定とすることができ、発光領域の厚さ方向において傾斜を持たせることもできる。いずれの場合であっても、ドーパントを最も高い発光効率となる濃度で含有させた状態で、各々の発光領域の色度を制御することができ、高い発光効率を維持したまま素子の発光色を所望のものに容易に調整することができる。

【0016】第1乃至第3発明の有機EL素子において、上記「基板」としては、ソーダ石灰ガラス等のガラス類の他、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等の合成樹脂及び石英等の透明性を有するものを使用することができる。これらのうちでは特にガラスからなる基板が多用される。

【0017】また、上記「陽極」は、金、ニッケル等の金属単体、及びITO、CuI、SnO₂、ZnO等の金属化合物により形成することができる。これらのうち、生産性、安定した導電性等の観点からITOが特に好ましい。上記「陰極」は、Al-Li合金、Mg-Ag合金、Na-K合金、ナトリウム、マグネシウム、リチウム、アルミニウム等により形成することができる。これらのうちでは特にAl-Li合金、Mg-Ag合金及びアルミニウムが多用される。これら有機EL素子を構成する各層は、真空蒸着法により形成することができ、スパインコート法、キャスト法、スパッタリング法及びLB法等、他の各種の方法によっても形成することができる。

【0018】有機EL積層体は封止部材により封止され、封止空間には窒素ガス等の不活性なガスを主成分とするガスが充填される。封止部材としては、ステンレス鋼、アルミニウム又はその合金等の金属、ソーダ石灰ガラス、珪酸塩ガラス等のガラス、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂等の合成樹脂などからなるものを使用することができる。

【0019】この封止部材と基板の周縁との接合は、エポキシ樹脂、アクリレート系樹脂等の熱硬化性樹脂の他、光硬化性樹脂等の封止樹脂により行うことができる。これらのうち、輝度の低下等を抑えるため、水分等が透過し難い硬化体が形成される封止樹脂を使用することが好ましい。また、素子に加わる熱応力を緩和することができ、且つ硬化速度の大きい光硬化性樹脂がより好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

実施例1（電子輸送性発光材料からなる発光層にホール輸送性のドーパントであるDCJTと、ホール輸送材料であるTEL22とを含有させた有機EL素子）

（1）有機EL素子の製造

図1に、その縦断面を模式的に示す有機EL素子を、以下のようにして製造した。真空蒸着法により、ガラス製の透明基板2の表面に、ITOからなる陽極3、CuPcからなるホール注入層41、TEL22からなるホール輸送層42、体積比で10:1のAlq3及びTEL22並びにAlq3に対して0.8体積%のDCJTが厚さ方向に均一に分散、混合されてなるホール輸送性発光層43、Alq3からなる電子輸送層45及びAl-Li合金からなる陰極5を、この順に成膜し、有機EL積層体を形成した後、透明基板2の周縁に封止部材6を封止樹脂により接合し、有機EL積層体を封止し、有機EL素子1を製造した。

【0021】この有機EL素子を8.3mA/cm²の電流密度となるようにして定電流駆動したところ、4.69Vの電圧で507cd/m²の輝度が得られた。また、発光効率4.07lm/Wであり、色度はx=0.513、y=0.461であった。この素子では、発光層にホール輸送材料であるTEL22と赤色ドーパントであるDCJTとが均一に分散され、含有されている。そのため、発光層のホール輸送性が向上し、発光層において実際に発光している領域が広くなり、発光層と電子輸送層との界面近傍においてもホールと電子との再結合がなされる。また、ホール輸送層から発光層へのホールの注入効率が高くなるため、低い電圧により高い効率で発光させることができた。

【0022】実施例2（実施例1においてTEL22を厚さ方向の濃度に傾斜を持たせて含有させた有機EL素子）

発光層に含有されるTEL22を、ホール輸送層との界面側では高濃度となり、電子輸送層との界面側では低濃度となるように、発光層の厚さ方向において濃度に傾斜を持たせた他は、実施例1と同様にして有機EL素子を製造した。この有機EL素子を8.3mA/cm²の電流密度となるようにして定電流駆動したところ、4.73Vの電圧で496cd/m²の輝度が得られた。ま

た、発光効率は3.95lm/Wであり、色度はx=0.542、y=0.444であった。この素子では、発光層の厚さ方向におけるホールの濃度がほぼ一定となり、発光層の全体を効率よく使った発光となり、低い電圧により高い効率で発光させることができた。

【0023】比較例1（実施例1においてTEL22を含有させなかった有機EL素子）

発光層にTEL22を含有させなかった以外は、実施例1と同様にして、図2に、その縦断面を模式的に示す有機EL素子を製造した。この有機EL素子を8.3mA/cm²の電流密度となるようにして定電流駆動したところ、5.29Vの電圧で467cd/m²の輝度が得られた。また、発光効率は3.33lm/Wであり、色度はx=0.543、y=0.439であった。この素子では、発光層の電子輸送性が強いいため、ホール輸送層と発光層との界面近傍のみでホールと電子との再結合がなされ、この界面において集中的に発光する。そして、電子輸送層との界面近傍にも多く存在するDCJTは発光に寄与しないばかりか、発光層の抵抗が大きくなり、輝度が若干低下し、要する電圧は高くなり、発光効率も低下した。

【0024】実施例3（異なる色度の発光領域を有し、一方の発光領域にホール輸送材料を含有させた有機EL素子）

電子輸送性発光材料であるBAIqに、青色ドーパントであるペリレンを0.8体積%含有させた第1発光領域441と、赤色ドーパントであるDCJTを0.8体積%含有させた第2発光領域442とからなる発光層とし、第1発光領域にのみBAIqに対して体積比で10/1のTEL22を含有させた他は、実施例1と同様にして有機EL素子を製造した。図3に、その縦断面を模式的に示す。

【0025】この有機EL素子を8.3mA/cm²の電流密度となるようにして定電流駆動したところ、7.1Vの電圧で398cd/m²の輝度が得られた。また、発光効率は2.11lm/Wであり、色度はx=0.348、y=0.356であった。この素子では、第1発光領域におけるペリレンを高い発光効率を得られる最適な含有量に維持したまま、第2発光領域にもホールを注入することができ、第2発光領域も高い効率で発光させることができ、発光色を目的とする白色にすることができた。また、ホール輸送層から第1発光領域へのホールの注入が容易であるため、低い電圧により高い効率で発光させることができた。

【0026】比較例2（実施例3において第1発光領域にTEL22を含有させなかった有機EL素子）

第1発光領域にTEL22を含有させなかった他は、実施例3と同様にして有機EL素子を製造した。この有機EL素子を8.3mA/cm²の電流密度となるようにして定電流駆動したところ、9.2Vの電圧で249c

cd/m^2 の輝度が得られた。また、発光効率は $1.02 \text{ lm}/\text{W}$ であり、色度は $x=0.210$ 、 $y=0.308$ であった。この素子では、第1発光領域のホール輸送性が低いため、ホール輸送層と第1発光領域との界面近傍のみで発光し、また、第2発光領域へのホールの注入効率が低く、第2発光領域はほとんど発光しない。そのため、素子の発光色は青色となってしまう、この青色と第2発光領域の発光色である赤色とから発光色を白色に調整しようとする目的が達せられなかった。

【0027】比較例3（比較例2においてペリレンの濃度を低くした有機EL素子）

ペリレンの濃度を0.3体積％とした他は、比較例2と同様にして有機EL素子を製造した。この有機EL素子を $8.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度となるようにして定電流駆動したところ、 8.9 V の電圧で $279 \text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度が得られた。また、発光効率は $1.18 \text{ lm}/\text{W}$ であり、色度は $x=0.295$ 、 $y=0.371$ であった。この素子では、色度は制御し得るものの、ペリレンの含有量が少ないため第1発光領域における発光効率が低下し、発光層全体の発光効率も低下した。また、ペリレンによる青色の発光強度が低下し、 BaIq の発光が

混ざったため、色度が緑色方向にシフトし、発光色を白色にしようとする目的は達せられなかった。

【0028】比較例4（比較例2において第1発光領域を薄くした有機EL素子）

第1発光領域の厚さを 30 nm から 15 nm と薄くした他は、比較例2と同様にして有機EL素子を製造した。この有機EL素子を $8.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度となるようにして定電流駆動したところ、 8.4 V の電圧で $336 \text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度が得られた。また、発光効率は $1.51 \text{ lm}/\text{W}$ であり、色度は $x=0.362$ 、 $y=0.365$ であった。この素子では、膜厚の変化による色度の制御はできたものの、ホール輸送層と第1発光領域との間でホールがブロックされてしまい、定電流駆動に要する電圧が高く、また、ホール輸送層においても発光してしまうため、発光効率も十分ではなかった。

【0029】以上、実施例1～3及び比較例1～4の輝度、駆動に要する電圧、発光効率及び色度の結果を、まとめて表1に示す。

【0030】

【表1】

表 1

		輝度 (cd/m^2)	電圧 (V)	発光効率 (lm/W)	色度 (x/y)
実施例	1	507	4.69	4.07	0.513/ 0.461
	2	496	4.73	3.95	0.542/ 0.444
比較例 1		467	5.29	3.33	0.543/ 0.439
実施例 3		398	7.1	2.11	0.348/ 0.356
比較例	2	249	9.2	1.02	0.210/ 0.308
	3	279	8.9	1.18	0.295/ 0.371
	4	336	8.4	1.51	0.362/ 0.365

【0031】実施例4（実施例3においてTEL22の含有量を変化させた有機EL素子）

実施例3において第1発光領域におけるTEL22の含有量を BaIq に対して体積比で $99.5:0.5$ 、 $99:1$ 、 $90:10$ 及び $50:50$ とした他は、実施例3と同様にして有機EL素子を製造した。図4は、これらの素子の色度を示すグラフであり、○は BaIq とペリレンのみ、●は BaIq と DCJT のみの場合である。このグラフによりTEL22の含有量により色度を容易に制御し得ることが分かる。

【0032】尚、本発明においては、上記の実施例に限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。例えば、必要に応じて、 LiF 等のアルカリ金属のフッ化物又は酸化物及び

BaF_2 等のアルカリ土類金属のフッ化物などからなる電子注入層を形成することもできる。

【0033】

【発明の効果】第1発明によれば、発光層における発光領域をホール輸送層又は電子輸送層との界面ばかりでなく、発光層の内部を含む広い領域とすることができる。また、第2発明によれば、発光層の厚さ方向における発光領域の厚さ及びその位置を容易に制御することができ、色度を制御することもできる。更に、第3発明によれば、発光層内に色度の異なる2種以上の発光領域を形成し、これらの色度を制御することにより、所望の発光色を有する有機EL素子とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における有機EL素子の縦断面を示す

模式図である。

【図2】比較例1における有機EL素子の縦断面を示す模式図である。

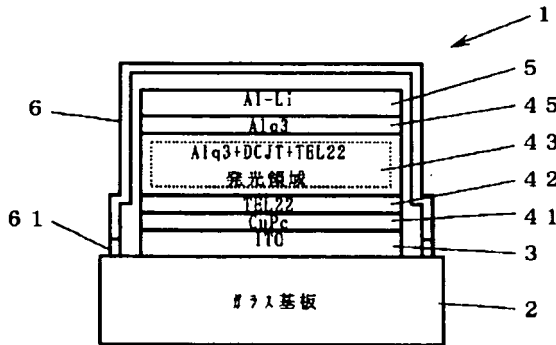
【図3】実施例3における有機EL素子の縦断面を示す模式図である。

【図4】実施例3においてTEL22の含有量を変化させた実施例4における色度の変化を示すグラフである。

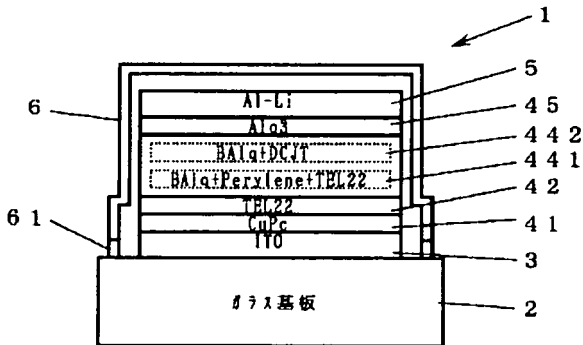
【符号の説明】

1：有機EL素子、2：透明基板、3：陽極、41：ホール注入層、42：ホール輸送層、43：ホール輸送性発光層、441：第1発光領域、442：第2発光領域、45：電子輸送層、5：陰極、6：封止部材、61：接合部。

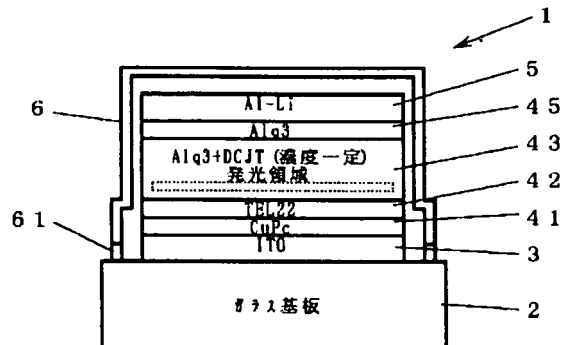
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

